

乙

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月24日
Date of Application:

出願番号 特願2003-045576
Application Number:

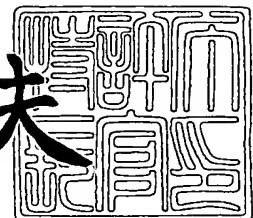
[ST. 10/C] : [JP2003-045576]

出願人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2003年12月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 DKT2573161
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41J 2/01
B41M 5/00
C09D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
【氏名】 左々 信正

【特許出願人】

【識別番号】 000001270
【氏名又は名称】 コニカ株式会社
【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及び印刷物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オキシラン環の α 、 β 位に置換基を有するオキシラン環を少なくとも一つ有するエポキシ化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【請求項 2】 オキセタン化合物またはビニルエーテル化合物のいずれかを含有することを特徴とする請求項 1 に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【請求項 3】 光カチオン重合開始剤を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【請求項 4】 顔料を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【請求項 5】 顔料の平均粒径が 10 ~ 150 nm であることを特徴とする請求項 4 に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【請求項 6】 顔料分散剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【請求項 7】 25 °C での粘度が 5 ~ 50 mPa · s であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【請求項 8】 基材上に請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを用いて作製することを特徴とする印刷物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及びそれを用いた印刷物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、耐水性の良好なインクジェットインクとしては、油溶性染料を高沸点溶剤に分散ないし溶解したもの、油溶性染料を揮発性の溶剤に溶解したものがあるが、染料は耐光性等の諸耐性で顔料に劣るため、着色剤として顔料を用いたインクが望まれている。しかしながら、顔料を安定して有機溶剤に分散することは困難であり、安定な分散性及び吐出性を確保することも難しい。一方、高沸点溶剤を用いたインクは、非吸収性の基材においては、インク中の溶剤が揮発せず、溶剤の蒸発による乾燥は困難なので、非吸収性の基材への印字は不可能である。

【0003】

揮発性の有機溶剤を用いたインクにおいては、使用する樹脂の密着性及び溶剤の揮発によって非吸収性の基材においても良好な印字を形成することができる。しかしながら、揮発性の溶剤がインクの主成分となるためヘッドのノズル面において溶剤の揮発による乾燥が非常に早く、頻繁なメンテナンスを必要とする。また、インクは本質的に溶剤に対する再溶解性が必要とされるため、溶剤に対する耐性が十分得られないことがある。

【0004】

また、ピエゾ素子によるオンデマンド方式のプリンタにおいては、揮発性の溶剤を多量に使用することはメンテナンスの頻度を増やし、またプリンタ内のインク接触材料の溶解膨潤という問題を誘発しやすくする。また、揮発溶剤は消防法でいう危険物による制約も大きくなる。そこで、ピエゾ素子を用いるオンデマンドタイププリンタにおいては、揮発性溶剤の少ないインクとする必要がある。しかしながら、活性エネルギー線硬化型のインクに用いる材料は比較的粘度の高い材料であり、従来のプリンタにて吐出できるような粘度において、硬化性がよく安定性が良好なインクを設計することは困難であった。

【0005】

このような問題点を解決すべく、特許文献1ではエポキシ化合物とオキセタン環含有化合物やビニルエーテル化合物を含有する活性エネルギー線硬化型組成物が開示されている。しかしながら、該公報記載のエポキシ化合物を検討した結果、活性エネルギー線硬化型組成物の安全性、安定性、高湿度下での硬化性、硬化膜の強度に問題があり、またノズルでの吐出安定性、基材への密着性、耐溶剤性

及び耐水性には問題があった。

【0006】

【特許文献1】

特開2001-220526号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、エポキシ化合物及びエネルギー線硬化型組成物の安全性及び安定性が高く、高湿度下でも光重合性に優れ、硬化性が良好で、オキセタン環含有化合物及びインクとしての安定性も良好で、硬化膜の強度が強靭で、ノズルでの吐出安定性にも優れ、基材への密着性、耐溶剤性及び耐水性も良好な活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及びそれを用いた印刷物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は下記構成により達成された。

【0009】

1. オキシラン環の α 、 β 位に置換基を有するオキシラン環を少なくとも一つ有するエポキシ化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0010】

2. オキセタン化合物またはビニルエーテル化合物のいずれかを含有することを特徴とする前記1に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0011】

3. 光カチオン重合開始剤を含有することを特徴とする前記1または2に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0012】

4. 顔料を含有することを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0013】

5. 顔料の平均粒径が 10 ~ 150 nm であることを特徴とする前記 4 に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0014】

6. 顔料分散剤を含有することを特徴とする前記 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0015】

7. 25°Cでの粘度が 5 ~ 50 mPa · s であることを特徴とする前記 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0016】

8. 基材上に前記 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを用いて作製することを特徴とする印刷物。

【0017】

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明は、特定構造のエポキシ化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインク（以下、インクジェットインクまたはインクともいう）である。また、本発明の効果をより発現するには、それに加えて更にオキセタン化合物、ビニルエーテル化合物、光カチオン重合開始剤、顔料、顔料分散剤を含むことが好ましい。また、顔料の平均粒径が 10 ~ 150 nm の微細顔料であること、25°Cでの粘度が 5 ~ 50 mPa · s であることが好ましい。また、本発明は、基材に上記活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを印刷してなる印刷物に関する。

【0018】

(エポキシ化合物)

本発明に用いられるエポキシ化合物は、オキシラン環の少なくとも α 、 β 位に置換基を有するエポキシ化合物であれば特に限定されないが、エポキシ化脂肪酸エステル等に代表される内部エポキシ化合物は除外される。

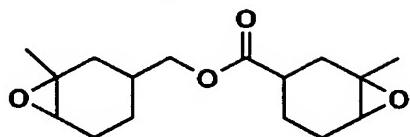
【0019】

以下に化合物例を示す。

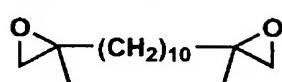
【0020】

【化1】

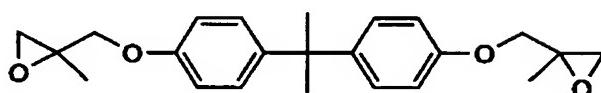
例示化合物1



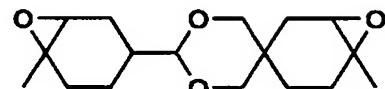
例示化合物2



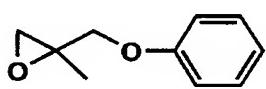
例示化合物3



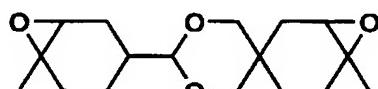
例示化合物4



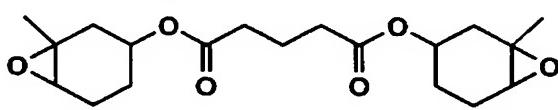
例示化合物5



例示化合物6



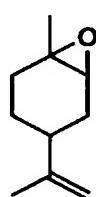
例示化合物7



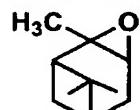
例示化合物8



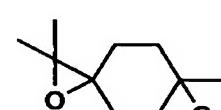
例示化合物9



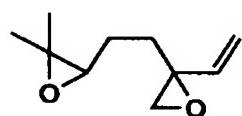
例示化合物10



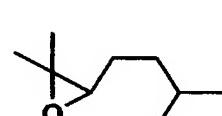
例示化合物11



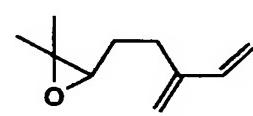
例示化合物12



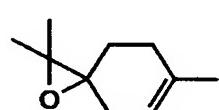
例示化合物13



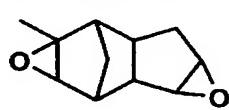
例示化合物14



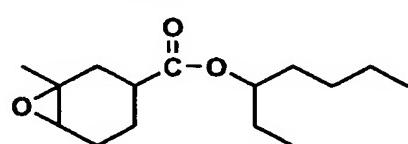
例示化合物15



例示化合物16



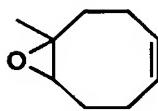
例示化合物17



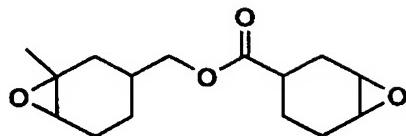
【0021】

【化2】

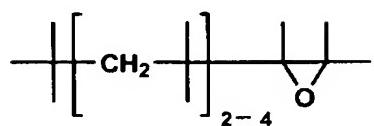
例示化合物18



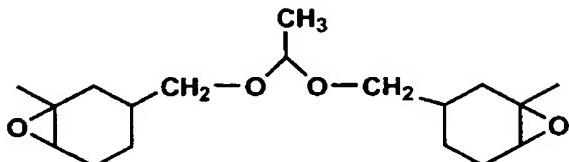
例示化合物19



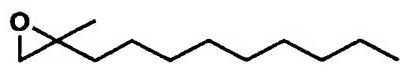
例示化合物20



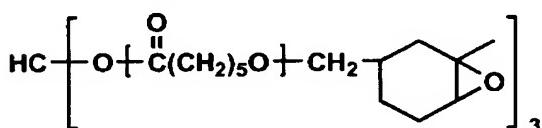
例示化合物21



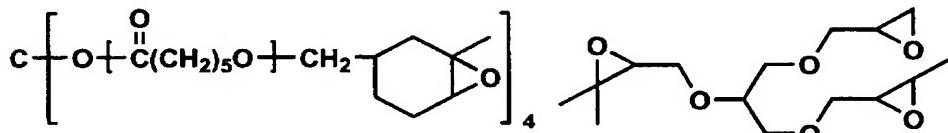
例示化合物22



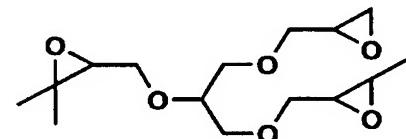
例示化合物23



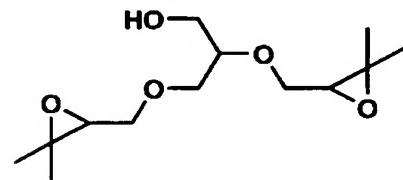
例示化合物24



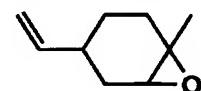
例示化合物25



例示化合物26



例示化合物27



例示化合物28



【0022】

これら化合物は以下の文献を参照して合成することができる。

丸善KK出版、第四版実験化学講座20有機合成II、213～、平成4年

Ed. by Alfred Hasfner, The chemistry
of heterocyclic compounds, Small Ring
Heterocycles part 3 Oxiranes, John &
Wiley and Sons, An Interscience Publi-
cation, New York, 1985

吉村、接着、29巻12号、32、1985

吉村、接着、30巻5号、42、1986

吉村、接着、30巻7号、42、1986

例えば例示化合物1については、2-methyl-but-1,3-dieneと2-propen-1-ol及びacryloyl chlorideのDiels-Alder反応により、それぞれ(4-methyl-cyclohex-3-enyl)-methanol及び4-methyl-cyclohex-3-enecarbonyl chlorideを合成し、次いでこれらをエステル化することにより4-methyl-cyclohex-3-enecarboxylic acid 4-methyl-cyclohex-3-enylmethyl esterを得る。最後に二重結合を酸化して、6-methyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane-3-carboxylic acid 6-methyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-ylmethyl esterを得る。

【0023】

(オキセタン化合物)

本発明に用いられるオキセタン化合物は、分子内に1個以上のオキセタン環を有する化合物である。具体的には、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン（東亜合成（株）製商品名OX T 101等）、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル]ベンゼン（同OX T 121等）、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン（同OX T 211等）、ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテル（同OX T 221等）、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン（同OX T 212等）等を好ま

しく用いることができ、特に、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテルを好ましく用いることができる。これらは単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0024】

(オキシラン基含有化合物)

本発明のインクには、本発明に係るエポキシ化合物以外のオキシラン基含有化合物も併用することができる。これは分子中に1個以上の下式で示されるオキシラン環を有する化合物である。

【0025】

【化3】



【0026】

本発明に用いられるオキシラン基含有化合物としては、通常、エポキシ樹脂として用いられているモノマー、オリゴマーまたはポリマーのいずれも使用可能である。具体的には、従来公知の芳香族エポキシド、脂環族エポキシド及び脂肪族エポキシドが挙げられる。なお、以下エポキシドとは、モノマーまたはそのオリゴマーを意味する。これら化合物は一種または必要に応じて二種以上用いてよい。

【0027】

芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジまたはポリグリシジルエーテルであり、例えば、ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、並びにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及び

プロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0028】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセンまたはシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましく、具体例としては、例えば、ダイセル化学工業（株）製、セロキサイド2021、セロキサイド2021A、セロキサイド2021P、セロキサイド2080、セロキサイド2000、エポリードGT301、エポリードGT302、エポリードGT401、エポリードGT403、EHPE-3150、EHPEL3150CE、ユニオンカーバイド社製、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6100、UVR-6216、UVR-6000等を挙げることができる。

【0029】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルまたは1,6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0030】

更に、これらの化合物の他に、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル及びフェノール、クレゾールのモノグリシジルエーテル等も用いることができる。これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシド及び

脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。

【0031】

これらオキシラン基含有化合物は、本発明のエポキシ化合物、オキセタン環含有化合物及び必要に応じて配合されるビニルエーテル化合物からなる液状成分中に0～50質量%、好ましくは0～30質量%配合される。

【0032】

(ビニルエーテル化合物)

本発明に用いられるビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレンジビニルエーテル、ジプロピレンジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシエチルモノビニルエーテル、ヒドロキシノニルモノビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジまたはトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシリビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル-0-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

【0033】

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジまたはトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では上記ビニルエーテル化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

【0034】

ビニルエーテル化合物は、配合させることによってインクジェットインクに要

求される低粘度化が実現でき、また、硬化速度の向上もできる。ビニルエーテル化合物はオキシラン基含有化合物及びオキセタン環含有化合物からなる液状成分中に0～40質量%、好ましくは0～20質量%が配合される。

【0035】

(光カチオン重合開始剤)

本発明に用いられる光カチオン重合開始剤としては、アリールスルホニウム塩誘導体（例えば、ユニオン・カーバイド社製のサイラキュアUVI-6990、サイラキュアUVI-6974、旭電化工業社製のアデカオプトマーSP-150、アデカオプトマーSP-152、アデカオプトマーSP-170、アデカオプトマーSP-172）、アリルヨードニウム塩誘導体（例えば、ローディア社製のRP-2074）、アレン-イオン錯体誘導体（例えば、チバガイギー社製のイルガキュア261）、ジアゾニウム塩誘導体、トリアジン系開始剤及び他のハロゲン化物等の酸発生剤が挙げられる。光カチオン重合開始剤は、脂環式エポキシ基を有する化合物100質量部に対して、0.2～20質量部の比率で含有させることが好ましい。光カチオン重合開始剤の含有量が0.2質量部未満では硬化物を得ることが困難であり、20質量部を越えて含有させてもさらなる硬化性向上効果はない。これら光カチオン重合開始剤は、1種または2種以上を選択して使用することができる。

【0036】

光重合促進剤としては、アントラセン、アントラセン誘導体（例えば旭電化工業社製のアデカオプトマーSP-100）が挙げられる。これらの光重合促進剤は1種または複数を組み合わせて使用することができる。

【0037】

(顔料)

本発明のインクに含まれる顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無彩色無機顔料または有彩色の有機顔料を使用することができる。有機顔料としては、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、ピラゾロンレッド等の不溶性アゾ顔料、リトルレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2B等の溶

性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーン等の建染染料からの誘導体、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系有機顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ等のキナクリドン系有機顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレット等のペリレン系有機顔料、イソインドリノンイエロー、イソインドリノンオレンジ等のイソインドリノン系有機顔料、ピラヌロンレッド、ピラヌロンオレンジ等のピラヌロン系有機顔料、チオインジゴ系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、キノフタロンイエロー等のキノフタロン系有機顔料、イソインドリンイエロー等のイソインドリン系有機顔料、その他の顔料として、フラバンスロンイエロー、アシルアミドイエロー、ニッケルアゾイエロー、銅アゾメチンイエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等が挙げられる。

【0038】

有機顔料をカラーインデックス（C. I.）ナンバーで例示すると、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、109、110、117、125、128、129、137、138、139、147、148、150、151、153、154、155、166、168、180、185、C. I. ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61、C. I. ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、177、180、192、202、206、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、C. I. ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50、C. I. ピグメントブルー15、15:1、15:3、15:4、15:6、22、60、64、C. I. ピグメントグリーン7、36、C. I. ピグメントブラウン23、25、26等が挙げられる。

【0039】

上記顔料の中で、キナクリドン系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、イソインドリノン系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、キノフタロン系有機顔料、イソインドリン系有機顔料等は耐光性が優れている

ため好ましい。有機顔料はレーザ散乱による測定値で平均粒径 10～150 nm の微細顔料であることが好ましい。顔料の平均粒径が 10 nm 未満の場合は、粒径が小さくなることによる耐光性の低下が生じ、150 nm を越える場合は、分散の安定維持が困難になり、顔料の沈澱が生じやすくなる。

【0040】

有機顔料の微細化は下記の方法で行うことができる。即ち、有機顔料、有機顔料の 3 質量倍以上の水溶性の無機塩及び水溶性の溶剤の少なくとも 3 つの成分からなる混合物を粘土状の混合物とし、ニーダー等で強く練りこんで微細化したのち水中に投入し、ハイスピードミキサー等で攪拌してスラリー状とする。次いで、スラリーの濾過と水洗を繰り返して、水溶性の無機塩及び水溶性の溶剤を除去する。微細化工程において、樹脂、顔料分散剤等を添加してもよい。水溶性の無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が挙げられる。これらの無機塩は有機顔料の 3 質量倍以上、好ましくは 20 質量倍以下の範囲で用いる。無機塩の量が 3 質量倍よりも少ないと、所望の大きさの処理顔料が得られない。また、20 質量倍よりも多いと、後の工程における洗浄処理が多大であり、有機顔料の実質的な処理量が少なくなる。

【0041】

水溶性の溶剤は、有機顔料と破碎助剤として用いられる水溶性の無機塩との適度な粘土状態を作り、充分な破碎を効率よく行うために用いられ、水に溶解する溶剤であれば特に限定されないが、混練時に温度が上昇して溶剤が蒸発しやすい状態になるため、安全性の点から沸点が 120～250 °C の高沸点の溶剤が好ましい。水溶性の溶剤としては、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-ブロキシエタノール、2-(イソペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシリオキシ)エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液体ポリエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、低分子量

ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

【0042】

本発明において、顔料は十分な濃度及び十分な耐光性を得るため、インク中に3～15質量%の範囲で含まれることが好ましい。

【0043】

(顔料分散剤)

本発明に用いられる顔料分散剤としては、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアマイドと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアマイドと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート、顔料誘導体等を挙げることができる。

【0044】

顔料分散剤の具体例としては、BYK Chemie社製「Anti-Terra-U（ポリアミノアマイド燐酸塩）」、「Anti-Terra-203/204（高分子量ポリカルボン酸塩）」、「Disperbyk-101（ポリアミノアマイド燐酸塩と酸エステル）」、「107（水酸基含有カルボン酸エステル）」、「110（酸基を含む共重合物）」、「130（ポリアマイド）」、「161」、「162」、「163」、「164」、「165」、「166」、「170（高分子共重合物）」、「400」、「Bykumen」（高分子量不飽和酸エステル）、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和酸ポリカルボン酸）」、「P104S、240S（高分子量不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン系）」、「Lactimon（長鎖アミンと不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン）」が挙げられる。

【0045】

また、Efka CHEMICALS社製「エフカ44、46、47、48、49、54、63、64、65、66、71、701、764、766」、「エフカポリマー100（変性ポリアクリレート）」、「150（脂肪族系変性ポリマー

)、400、401、402、403、450、451、452、453（変性ポリアクリレート）、745（銅フタロシアニン系）」、共栄化学社製「フローレンTG-710（ウレタンオリゴマー）」「フローノンSH-290、SP-1000」、「ポリフローNo.50E、No.300（アクリル系共重合物）」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874（高分子分散剤）」、#2150（脂肪族多価カルボン酸）」、#7004（ポリエーテルエステル型）」が挙げられる。

【0046】

更に、花王社製「デモールRN、N（ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩）」、「MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩）」、「EP」、「ホモゲノールL-18（ポリカルボン酸型高分子）」、「エマルゲン920、930、931、935、950、985（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）」、「アセタミン24（ココナツツアミニアセテート）」、「86（ステアリルアミニアセテート）」、ゼネカ社製「ソルスパーズ5000（フタロシアニンアンモニウム塩系）」、「13240、13940（ポリエステルアミン系）」、「17000（脂肪酸アミン系）」、「24000、32000」、日光ケミカル社製「ニッコールT106（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）」、「MYS-I EX（ポリオキシエチレンモノステアレート）」、「Hegline 4-0（ヘキサグリセリルテトラオレート）」等が挙げられる。

【0047】

顔料分散剤は、インク中に0.1～10質量%の範囲で含有させることが好ましい。

【0048】

本発明のインクは、活性エネルギー線硬化性化合物、顔料分散剤と共に、顔料をサンドミル等の通常の分散機を用いてよく分散することにより製造される。予め高濃度の顔料濃縮液を作製しておいて活性エネルギー線硬化性化合物で希釈することが好ましい。この方法では通常の分散機による分散においても充分な分散が可能であり、このため、過剰な分散エネルギーがかからず、多大な分散時間を必要としないため、インク成分の分散時の変質を招きにくく、安定性に優れたイ

ンクが調製される。インクは孔径 $3 \mu\text{m}$ 以下、更には $1 \mu\text{m}$ 以下のフィルターにて濾過することが好ましい。

【0049】

本発明のインクは、 25°C での粘度を $5 \sim 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ と高めに調整することが好ましい。 25°C での粘度が $5 \sim 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ のインクは、特に通常の $4 \sim 10 \text{ KHz}$ の周波数を有するヘッドから、 $10 \sim 50 \text{ KHz}$ の高周波数のヘッドにおいても安定した吐出特性を示す。粘度が $5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満の場合は、高周波数のヘッドにおいて、吐出の追随性の低下が認められ、 $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ を越える場合は、加熱による粘度の低下機構をヘッドに組み込んだとしても吐出そのものの低下を生じ、吐出の安定性が不良となり、あるいは全く吐出できなくなる。

【0050】

また、本発明のインクはピエゾヘッドにおいては、 $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の電導度とし、ヘッド内部での電気的な腐食のないインクとすることが好ましい。また、コンティニュアスタイルにおいては、電解質による電導度の調整が必要であり、この場合には、 $0.5 \text{ mS}/\text{cm}$ 以上の電導度に調整する必要がある。

【0051】

(基材)

本発明で用いる基材としては、従来各種の用途で使用されている広汎な合成樹脂が全て対象となり、具体的には、例えば、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブタジエンテレフタレート等が挙げられ、これらの合成樹脂基材の厚みや形状は何ら限定されない。

【0052】

本発明のインクを使用するには、まずこのインクをインクジェット記録方式用プリンタのプリンタヘッドに供給し、このプリンタヘッドから基材上に吐出し、その後紫外線または電子線等の活性エネルギー線を照射する。これにより印刷媒体上のインクは速やかに硬化する。

【0053】

なお、活性エネルギー線として紫外線を照射する場合には、例えば、水銀アークランプ、キセノンアークランプ、螢光ランプ、炭素アークランプ、タンゲステン-ハロゲン複写ランプ及び太陽光を使用することができる。電子線により硬化させる場合には、通常 300 eV の以下のエネルギーの電子線で硬化させるが、1 ~ 5 Mrad の照射量で瞬時に硬化させることも可能である。

【0054】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されない。

【0055】

実施例 1

〔インク 1 ~ 7 の作製〕

表 1 に示す顔料、分散剤、エポキシ化合物、オキセタン環含有化合物、ビニルエーテル化合物をサンドミルに入れて分散を 4 時間行い、インク原液を得た。次いで、表 1 に示す光カチオン重合開始剤をインク原液に加え、光カチオン重合開始剤が溶解するまで穏やかに混合した後、これをメンブランフィルターで加圧濾過し、本発明のインク 1 ~ 7 を得た。

【0056】

表中の各化合物を下記に示す。数字は質量部を表す。

顔料

P 1 : 粗製銅フタロシアニン（東洋インク製造社製「銅フタロシアニン」）
、250 部、塩化ナトリウム 2500 部及びポリエチレングリコール（東京化成
社製「ポリエチレングリコール 300」）160 部をスチレン製 1 ガロンニーダー
（井上製作所社製）に仕込み、3 時間混練した。次に、この混合物を 2.5 L
の温水に投入し、約 80 °C に加熱しながらハイスピードミキサーで約 1 時間攪拌
しスラリー状とした後、濾過、水洗を 5 回繰り返して塩化ナトリウム及び溶剤を
除き、次いでスプレードライにより乾燥して処理済み顔料を得た。

【0057】

オキセタン化合物

O X T 2 2 1 : オキセタン環含有化合物（東亞合成社製）

オキシラン化合物

C E L 2 0 0 0 : 3-v i n y l - 7-o x a-b i c y c l o [4. 1. 0] heptane (ダイセル化学社製)

ビニルエーテル化合物

D V E - 3 : トリエチレングリコールジビニルエーテル (I S P社製)

顔料分散剤

ソルスパーズ 3 2 0 0 0 : 脂肪族変性系分散剤 (ゼネカ社製)

光カチオン重合開始剤

アデカオプトマー S P - 1 5 2 : トリフェニルスルホニウム塩 (旭電化社製)
)

【インク 8 の作製】

インク 1 の作製において例示化合物に代えて、セロキサイド 2 0 2 1 P (脂環式エポキシ、ダイセル化学製) を用いた以外は同様にして比較用のインク 8 を作製した。

【0 0 5 8】

【表1】

インク No.	P 1 添加量	エボキシ化合物		0XT221 添加量	CEL2000 添加量	DVE-3 添加量	ソルスパーク32000 添加量	SP-152 添加量	備考
		種類	添加量						
1	5	例示化合物1	30	-	-	10	3	152	本発明
2	5	例示化合物4	30	-	-	-	3	152	本発明
3	5	例示化合物7	30	-	-	-	3	152	本発明
4	5	例示化合物11	30	-	-	-	3	152	本発明
5	5	例示化合物16	20	-	10	-	3	152	本発明
6	5	例示化合物17	20	-	-	10	3	152	本発明
7	5	例示化合物21	20	-	5	10	3	152	本発明
8	5	七口キサイド2021P	30	70	-	10	3	152	比較例

【0059】

〔インクの評価〕

インク原材料、作製したインク及びそれを用いて得られた印刷物について下記のようにして評価を行った。

【0060】

(エポキシ化合物の安定性)

インク原材料のエポキシ化合物を100°Cで1カ月保存後の分散状態を目視及び粘度変化により下記の基準で評価した。

【0061】

○：粘度の変化なし

△：粘度が増加

×：ゲル化物の発生が認められる

(エポキシ化合物の安全性)

インクが皮膚に付着した場合の刺激性を下記の基準で評価した。

【0062】

○：皮膚に付着してもほとんど変化しない

△：皮膚に付着すると発赤する

×：皮膚に付着すると水泡ができる

(インクの安定性)

インクを25°Cで1カ月保存後の分散状態を目視及び粘度変化により下記の基準で評価した。

【0063】

○：沈殿物の発生が認められず、粘度の変化なし

△：沈殿物の発生が認められず、粘度が増加

×：沈殿物の発生が認められる。

【0064】

(インクの安全性)

インクが皮膚に付着した場合の刺激性を下記の基準で評価した。

【0065】

○：皮膚に付着してもほとんど変化しない

△：皮膚に付着すると発赤する

×：皮膚に付着すると水泡ができる

(吐出安定性)

ピエゾヘッドを有するインクジェットプリンタにて30分間の連続出射を行った後、ノズル欠の有無について観察を行い、下記の基準により吐出安定性の評価を行った。

【0066】

○：30分連続出射でノズル欠が生じない

△：30分連続出射でノズル欠が生じないが、サテライトが発生する

×：30分連続出射でノズル欠が生じる。

【0067】

(硬化性)

ピエゾヘッドを有するインクジェットプリンタにて基材であるポリエチレンテレフタレート上に印字を行い、その後UV照射装置（冷陰極管8灯：出力20W）により、基材の搬送速度500mm／秒、表2に示す環境条件下（温度、湿度）で硬化を行った。指触によりタックがなくなるまでのコンベアUVランプのパス回数を測定した。

【0068】

(膜強度)

ピエゾヘッドを有するインクジェットプリンタにて基材であるポリエチレンテレフタレート上に印字を行い、その後UV照射装置（冷陰極管8灯：出力20W）により、基材の搬送速度500mm／秒、25℃、45%の条件下で硬化を行った。硬化した膜の強度を爪の引っ掻き試験で測定し、下記の基準により膜強度の評価を行った。

【0069】

○：引っ掻いても膜が全く取れない

△：強く引っ掻くと膜が若干取れる

×：引っ掻くと簡単に膜が取れてしまう

(密着性)

膜強度の評価と同様にして作成した印字画像について、印字面に傷を付けない

試料と、JIS K 5400に準拠して、印字面上に1mm間隔で縦、横に1本の切れ目を入れ、1mm角の碁盤目を100個作った試料を作製し、各印字面上にセロテープ（R）を貼り付け、90度の角度で素早く剥がし、剥がれずに残った印字画像あるいは碁盤目の状況について、下記の基準により評価した。

【0070】

○：碁盤目テストでも、印字画像の剥がれが全く認められない

△：碁盤目テストでは若干のインク剥がれが認められるが、インク面に傷をつけなければ剥がれはほとんど認められない

×：両条件共に、簡単にセロテープ（R）での剥がれが認められる

（耐溶剤性、耐水性）

膜強度の評価と同様にして作成した印字画像を、50℃のアルコールまたは温水に10秒間漬けた後、画像の破損、収縮具合を以下の基準により目視評価し、それぞれ耐溶剤性、耐水性とした。

【0071】

○：変化なし

△：僅かに破損、収縮が生じる

×：明らかに破損、収縮が生じる

評価の結果を表2に示す。

【0072】

【表2】

インク No.	硬化性			安定性			安全性			本発明			
	25°C、 45%RH	25°C、 85%RH	35°C、 85%RH	エポキシ 化合物	インク	吐出性	エポキシ 化合物	インク	膜強度	密着性	耐溶剤性	耐水性	備考
1	1	1	1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
2	1	2	1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
3	-	2	1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
4	-	1	1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
5	1	2	1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
6	1	2	1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
7	1	2	1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
8	2	20	4	△	△	×	△	△	×	△	×	×	比較例

【0073】

表2より、エポキシ化合物及びインクの安定性及び安全性、硬化性、ノズルで

の吐出安定性、膜強度、印字画像の密着性、印字画像の耐溶剤性、耐水性について、本発明が比較に対し優れていることが明らかである。

【0074】

【発明の効果】

本発明により、エポキシ化合物及びエネルギー線硬化型組成物の安全性及び安定性が高く、高湿度下でも光重合性に優れ、硬化性が良好で、オキセタン環含有化合物及びインクとしての安定性も良好で、硬化膜の強度が強靭で、ノズルでの吐出安定性にも優れ、基材への密着性、耐溶剤性及び耐水性も良好な活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及びそれを用いた印刷物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エポキシ化合物及びエネルギー線硬化型組成物の安全性及び安定性が高く、高湿度下でも光重合性に優れ、硬化性が良好で、オキセタン環含有化合物及びインクとしての安定性も良好で、硬化膜の強度が強靭で、ノズルでの吐出安定性にも優れ、基材への密着性、耐溶剤性及び耐水性も良好な活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及びそれを用いた印刷物を提供すること。

【解決手段】 オキシラン環の α 、 β 位に置換基を有するオキシラン環を少なくとも一つ有するエポキシ化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-045576
受付番号	50300289869
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成15年 2月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 2月24日
-------	-------------

次頁無

出証特 2003-3103341

特願2003-045576

出願人履歴情報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2003年 8月 4日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2003年 8月21日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社